

平成 22 年 5 月 1 日現在

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2008～2009

課題番号：20750148

研究課題名（和文） スピン転移を利用した有機薄膜素子の特性制御

研究課題名（英文） Controlling device characteristics of the organic thin film devices by a spin transition

研究代表者

松田 真生（MATSUDA MASAKI）

熊本大学・大学院自然科学研究科・准教授

研究者番号：80376649

研究成果の概要（和文）：

近年、有機 EL 素子や有機太陽電池といった有機薄膜素子が多いに注目されています。この研究では、スピクロスオーバー（SCO）錯体という温度によって劇的に性質が変化する化合物を有機薄膜素子に組み入れることで、SCO 錯体の性質変化によって有機薄膜素子の機能を制御することを試みました。作製した素子は、目的通りに SCO 錯体の性質変化に伴い、その機能を大きく変化しました。この成果は有機薄膜素子について新しい概念を提供するものです。

研究成果の概要（英文）：

Recently, organic thin-film devices, such as organic electroluminescent devices and organic photovoltaic devices, have attracted much interests. In this study, I have tried to fabricate novel devices containing the spin crossover (SCO) complexes. The SCO complexes are compounds whose physical properties drastically changes by temperature changing, and I have expected that I can control the device properties by using the SCO complexes. A fabricated device showed extreme changing in its properties as expected. This result leads to a new concept to develop the organic thin film devices.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2008 年度	1,800,000	540,000	2,340,000
2009 年度	1,100,000	330,000	1,430,000
年度			
年度			
年度			
総計	2,900,000	870,000	3,770,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料化学・機能材料・デバイス

キーワード：有機電子材料、有機薄膜素子、機能性分子化学

1. 研究開始当初の背景

スピクロスオーバー（SCO）錯体は磁気的な性質が劇的に変化することから錯体化学・材料化学の分野に於いて盛んに研究が行われてい

るが、そのほとんどは結晶系を対象としている。一般的に機能性材料を素子化する際は材料を薄膜にすることが求められ、SCO 錯体についても例外ではないが、多くの SCO 錯体は不溶・難

溶なうえ、高温真空中で分解するものが多い。そのため、平易な薄膜作製法が適用し難いという問題が生じ、SCO 錯体の薄膜化に関する報告自体が非常に少ない。これに対し代表者は、 $[\text{Fe}(\text{dpp})_2](\text{BF}_4)_2$ ($\text{dpp} = 2,6\text{-di}(\text{pyrazol-1-yl})\text{pyridine}$) 錯体に関して、単純なスピコート法から平滑な薄膜を作製しそのスピン転移を確認することに成功した。得られた薄膜はスピン転移に伴って吸収スペクトルと電気抵抗も大きく変化する。SCO 錯体を有機薄膜素子(有機 EL や有機薄膜太陽電池)に組み込めば、スピン転移によって素子特性を制御できる可能性が高いと考えるに至った。

2. 研究の目的

SCO 錯体は、主に磁気特性の変化に着目した磁気記録素子への応用が注目されており、有機薄膜素子への適用は全く行なわれていない。SCO 錯体のスピン転移によるキャリア移動特性、キャリア注入・生成効率の変化などに起因した新たな有機薄膜素子の特性制御方法を提案し、その機構解明を目指す。

3. 研究の方法

有機薄膜素子は ITO などの透明電極と金属電極で挟んだ M-I-M 構造で作製する。種々の既知の素子について、SCO 錯体薄膜をキャリア注入層や輸送層として導入した多層構造の素子、活性層にゲスト分子として取り入れた素子を作製し、その素子特性にスピン転移がどのような影響を及ぼしているかを詳細に検討する。スピン転移による特性変調が達成されているものに関しては、その機構解明を種々の物性測定により行う。

4. 研究成果

(1) 主な成果

有機 EL 素子の活性層に SCO 錯体 $[\text{Fe}(\text{dpp})_2](\text{BF}_4)_2$ を導入した素子の作製に取り組んだ。発光分子としては Chlorophyll *a* (chl *a*) を選び、市販のものを使用した。ITO 基板の上に $[\text{Fe}(\text{dpp})_2](\text{BF}_4)_2$ と chl *a* のアセトニトリル混合溶液をスピコートすることで作製した薄膜にアルミニウムを蒸着することで ITO / $[\text{Fe}(\text{dpp})_2](\text{BF}_4)_2$: chl *a* / Al 構造の発光素子を作製した。図 1 は $[\text{Fe}(\text{dpp})_2](\text{BF}_4)_2$ と chl *a* の化学構造と作製した素子構造を示す。参照用の素子として、 $[\text{Fe}(\text{dpp})_2](\text{BF}_4)_2$ を含まない、ITO / chl *a* / Al 構造の素子も作製した。HTL や ETL が無くても chl *a* 由来の EL が観測されることは以前報告されている。

スピクロソーパー錯体を含んだ ITO / $[\text{Fe}(\text{dpp})_2](\text{BF}_4)_2$: chl *a* / Al 素子の EL は、300 K では 3V の印加電圧で chl *a* に由来したスペクトルが明確に確認できるが、この素子を 200 K まで冷やすと、chl *a* 由来の発光は観測できなかった。続けて素子を 300 K まで昇温すると、再び

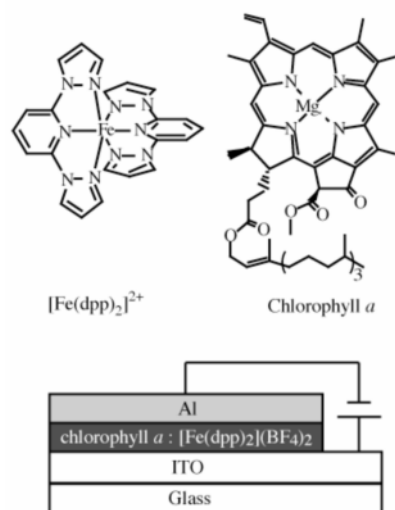


図 1 使用した分子の構造と作製した素子構造

クロロフィル *a* 由来の EL スペクトルが観測された。この EL 発光の ON/OFF のスイッチングは、温度の上昇・下降に伴い繰り返し再現される。図 2 にはいくつかの温度での 3.5V 印加時の EL スペクトルを、inset には 695nm の強度変化を示す。温度の低下とともに発光強度は低下し、260 K 付近でその強度はバックグラウンド程度になった。発光の消失が、低温での電流の低下に起因することを疑い、低温で印加電圧を大きくすることで発光が観測できないかを試みたものの、200K では 5V まで印加しても EL 発光を観測することはできなかった。この際に素子に流れていた電流値は、300 K で 3 V 印加した状態で発光を観測した際の電流値よりも高い値である。これに対し、 $[\text{Fe}(\text{dpp})_2](\text{BF}_4)_2$ を含まない chl *a* のみの参照素子では、200 K でも 3V で 300 K と同様な chl *a* に由来した EL スペクトルを観測できる。これらの結果から、260 K より低温での chl *a* に由来した電界発光の消失は、単純に素子に流れる電流が減少したためではなく、発光層に取り込んだ $[\text{Fe}(\text{dpp})_2](\text{BF}_4)_2$ によって引き起こされていることが分かる。260 K という温度が $[\text{Fe}(\text{dpp})_2](\text{BF}_4)_2$ のスピン転移温度とほぼ同じであることも、260 K での EL 消光はスピン転移と関連していることを裏付ける。すなわち、本研究の目的である、SCO 錯体のスピン転移による有機薄膜素子の特性制御を示す系の構築が達成されたと言える。

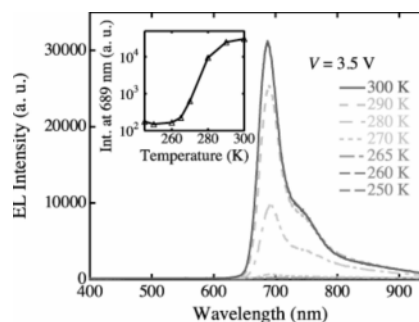


図 2 ITO / $[\text{Fe}(\text{dpp})_2](\text{BF}_4)_2$: chl *a* / Al 素子の EL スペクトルの温度依存性

スピン転移による EL 消光の機構も考察した。一つの可能性として、励起状態の chl *a* から [Fe(dpp)₂](BF₄)₂ へのエネルギー移動をまず考えた。スピン転移に伴い、[Fe(dpp)₂](BF₄)₂ のエネルギーレベルが変わる可能性がある。もしスピン転移によって、低温での [Fe(dpp)₂](BF₄)₂ のエネルギーレベルが chl *a* の励起状態の下に形成されることがあれば、分子間エネルギー移動の可能性が生じる。[Fe(dpp)₂](BF₄)₂ は発光性を有さない分子であるため、低温で chl *a* から [Fe(dpp)₂](BF₄)₂ へエネルギー移動が生じれば、これは無輻射失活のプロセスとなるので電界発光は消失する。この機構の可能性を調べるために、[Fe(dpp)₂](BF₄)₂ と chl *a* の混合膜を EL 素子の場合と同様の条件で作製した試料について PL スペクトル測定を行った。その結果を図 3 に示す。EL の低温での消光がエネルギー移動により起こっているのであれば、低温では PL においても光励起された chl *a* から [Fe(dpp)₂](BF₄)₂ へのエネルギー移動が生じ、同様に消光するはずである。しかし図 3 に示すように、EL での消光に反し、300 K のものより弱いものの 200 K でも chl *a* の PL スペクトルが明確に観測された。この結果は、chl *a* の EL 消光が分子間エネルギー移動によって引き起こされたとする上記仮説を否定し、EL 素子においてはクロロフィル *a* の励起状態生成自体が起こっていないことを意味する。

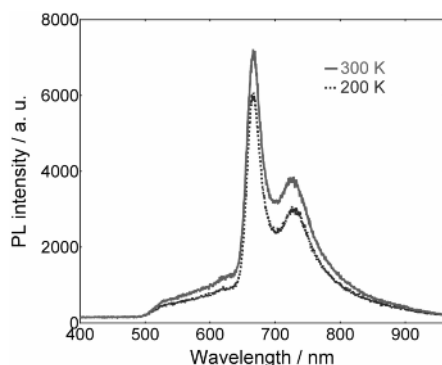


図 3 [Fe(dpp)₂](BF₄)₂:chl *a* 薄膜の PL スペクトルの温度依存性

この結果を受けて、ITO / [Fe(dpp)₂](BF₄)₂:chl *a* / Al 素子の電界発光を注意深く検証した。すると、低温において図 4 に示す様なブロードなピークを 530 nm 付近に観測することに成功し、この発光は ITO によるものと帰属された。chl *a* のイオン化ポテンシャルは ITO の仕事関数とほぼ一致しており、chl *a* へのホール注入は [Fe(dpp)₂](BF₄)₂ のスピン状態に依存せず十分に生じていると考えて良い。従って、低温で見られる ITO の発光は、ITO / [Fe(dpp)₂](BF₄)₂:chl *a* / Al 素子において、Al 電極から活性層に注入された電子が ITO 電極に通り返していることを意味する。その結果、低温において chl *a* の励起状態が生成されないとするモデルが、[Fe(dpp)₂](BF₄)₂ による chl *a* の EL 消光の機構と

考えられる。

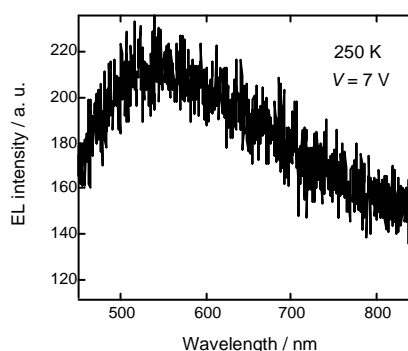


図 4 [Fe(dpp)₂](BF₄)₂:chl *a* 薄膜の PL スペクトルの温度依存性

(2) 国内外における位置づけ

本研究の目的である SCO 錯体のスピン転移を利用した有機薄膜素子の特性制御という取り組みは、国内外を問わず例がなく、唯一のものであった。で述べた通り、研究期間において有機 EL の発光特性がスピン転移により on-off 制御される新現象の発現に成功した。その機構に関してはまだ明らかになっていない点があるが、SCO 錯体の活用性と有機薄膜素子の特性制御方法として、新たな可能性を切り拓いた成果と言える。

(3) 今後の展望

[Fe(dpp)₂](BF₄)₂ のスピン転移により chl *a* の電界発光がなぜ消失するのか、その機構解明が必要となる。現段階では、上述の通り [Fe(dpp)₂](BF₄)₂ のスピン転移に伴い、chl *a* へのキャリア注入効率が劇的に変化するモデル、すなわち、低スピン状態である低温領域では、素子に注入された電子が [Fe(dpp)₂](BF₄)₂ を経由して絶縁層を通過するために、chl *a* の励起状態が生成されないモデルを考えている。

このモデルを検証するため、キャリアブロック層を導入した素子や他の発光色素を用いた素子、また、[Fe(dpp)₂](BF₄)₂ とは異なる SCO 錯体の薄膜を導入した素子を作製し、スピン転移により EL の特性がどのように変化するか、または変化しないかを詳細に検討することが望まれる。加えて、各構成分子の励起状態のエネルギー、イオン化ポテンシャルと電子親和力について系統的に実験値を求めることが機構解明に重要な情報となる。

本研究成果により示された特性制御機構に基づいた、新規概念による有機薄膜素子の開発を目指す。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者に

は下線)

[雑誌論文](計2件)

M. Matsuda, H. Isozaki, H. Tajima, 「Reproducible on-off switching of the light emission from electroluminescence device containing a spin crossover complex」, *Thin Solid Films*, (査読有) 517, 1465-1467 (2008).

松田 真生、小簀 剛、田島 裕之「スピン転移と電界発光」、化学工業(査読無)、2008年9月号、703-709頁(2008).

[学会発表](計6件)

松田真生、磯崎晶、田島裕之「スピン転移が引き起こす電界発光消失の機構考察」日本化学会第89春季年会(2009年3月28日)、船橋(日本大学)

松田真生、磯崎晶、田島裕之「スピン転移に伴う電界発光の消失」日本物理学会2008年秋季大会(2008年9月22日)、岩手(岩手大学)

松田真生、磯崎晶、田島裕之「スピン転移に伴う電界発光消失」第7回有機EL討論会(2008年11月20日)、金沢(金沢市文化ホール)

松田真生、磯崎晶、田島裕之「スピנקロスオーバー錯体を含んだ有機EL素子の特性変調」第6回有機EL討論会(2008年6月14日)、東京(科学未来館)

Masaki Matsuda, Hikaru Isozaki, Hiroyuki Tajima, 「Fabrication of a Spin Crossover Complex Film and its Application to the Organic Light Emitting Device」、International Conference on Nano-Molecular Electronics(2008年12月16日)、神戸(神戸ポートピアホテル)

Masaki Matsuda, Hikaru Isozaki, Hiroyuki Tajima, 「Electroluminescence Quenching in the EL Device Containing a Spin Crossover Complex」、International meeting on Molecular Electronics(2008年12月10日)、グルノーブル(フランス)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

松田 真生 (MATSUDA MASAKI)

熊本大学・大学院自然科学研究科・准教授
研究者番号：80376649